

Partial Translation of JP4-187788A

Claim 1: A cleaning method of aluminum or aluminum alloy, characterized in that an alkaline aqueous cleaning liquid, which consists of from 0.5 to 10.0g/L of one or more alkali builders selected from alkali metal hydroxide, inorganic alkali metal phosphate and alkali metal carbonate, from 0.5 to 10.0g/L of at least one compound selected from aminoalkyl phosphonic acid and hydroxyalkyl diphosphonic acid, and from 0.1 to 3.0 g/L of at least one blocking agent of aluminum ions selected from alkali-metal gluconate, alkali-metal heptogluconate, alkali-metal oxalate, alkali-metal tartrate, or sorbitol, and from 0.5 to 5.0g/L of surfactant, and which has from 10.0 to 12.0 of pH, is brought into contact with the surface of aluminum or aluminum alloy.

⑫ 公開特許公報(A) 平4-187788

⑤ Int. Cl.⁵C 23 G 1/22
F 28 F 13/18
19/02

識別記号

庁内整理番号

8722-4K
7153-3L
7153-3L

④ 公開 平成4年(1992)7月6日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

④ 発明の名称 アルミニウムまたはアルミニウム合金の洗浄方法

② 特 願 平2-314876

② 出 願 平2(1990)11月20日

⑦ 発 明 者 青 木 智 幸 東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

⑦ 発 明 者 小 野 洋 二 東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

⑦ 出 願 人 日本パーカライジング 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
株式会社

⑦ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウムまたはアルミニウム合金の洗浄方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ金属水酸化物、無機リン酸アルカリ金属塩及び炭酸アルカリ金属塩から選ばれる一種または二種以上のアルカリビルダー0.5～10.0g/lとアミノアルキルホスホン酸及びヒドロキシアアルキルジホスホン酸から選ばれる少なくとも一種の化合物の0.5～10.0g/lと、グルコン酸アルカリ金属塩、ヘプトグルコン酸アルカリ金属塩、蔞酸アルカリ金属塩、酒石酸アルカリ金属塩またはソルビトールから選ばれる少なくとも一種のアルミニウムイオン封鎖剤の0.1～3.0g/lと界面活性剤の0.5～5.0g/lとからなり、且つpHが10.0～12.0のアルカリ水系洗浄液をアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に接触させることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金

の洗浄方法。

(2) アミノアルキルホスホン酸がエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸である請求項(1)の洗浄方法。

(3) ヒドロキシアアルキルジホスホン酸が1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸である請求項(1)の洗浄方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はアルミニウムおよびアルミニウム合金製の板、ストリップおよび容器等の(以下総称的にアルミニウムと称す)表面を適度にエッチングして洗浄するために適用されるものであって、アルミニウム表面に生成する黒色スマットを防止する能力に優れた化成処理性に適した表面状態をもたらす新規なアルミニウムまたはアルミニウム合金の洗浄方法に関する。

〔従来技術〕

アルミニウムおよびアルミニウム合金の容器は一般にドローイングおよびアイアニングと呼ばれ

る絞りおよび成型操作によって製造される。この操作は容器表面に潤滑剤と成型オイルの沈着をもたらす。加えて、残留アルミニウム細片が表面に沈着し、容器内側表面に比較的多量に存在する。容器を例えば化成処理や塗装する前に、容器表面を洗浄し、また水濡れ性に優れ、容器の以後の処理を妨害する汚染物質が表面に残留しないようにしなければならない。アルミニウム容器を洗浄するのに現在商業的に使用されている組成物は、フッ化水素酸と一種またはそれ以上の界面活性剤を含有する硫酸水溶液またはリン酸、硝酸、 Fe^{3+} および硫酸と一種またはそれ以上の界面活性剤を含有する水溶液である。かかる洗浄溶液は非常に有効で且つ多くの利点を有しているが、またかかる酸性洗浄組成物に結び付くある種の欠点が存在する。例えばかかる組成物は容器洗浄ラインに一般に利用されるステンレススチールや他の鉄合金装置を溶解、腐食し、また老化した洗浄浴や水洗水に存在するフッ化水素酸およびフッ化物がその処分において環境問題をもたらす。また Fe^{3+} 含

このような水酸化物層及び偏析Mgを除去する手段としてアルカリ洗浄後に硝酸等により酸洗を行い除去する必要がある。容器洗浄ラインは設備的な面から酸洗工程の導入は困難である。従来のアルカリ洗浄溶液には上記の様な課題を有している。

(発明が解決しようとする課題)

このように、従来のアルカリ洗浄法では、耐食性不良や塗料密着不良が起こり、このため酸洗を行っていたが、本発明では酸洗を行うことなく、均一エッチング性やその持続性、脱スマット性に優れ水酸化物層成長の抑制および表面偏析Mgの除去性を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金の洗浄方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

前記従来例の課題を解決する具体的手段として本発明はアルカリ金属水酸化物、無機リン酸アルカリ金属塩及び炭酸アルカリ金属塩から選ばれる一種または二種以上のアルカリビルダー0.5～10.0g/lとアミノアルキルホスホン酸及び

有洗浄溶液は洗浄工程前の子備湯洗水に存在する水酸化鉄が熱交換器に固着する問題をもたらす。

上記問題点を解消を試みるために過去においてアルカリ性洗浄液が配合されているが、かかるアルカリ性洗浄溶液はその商業上の使用を軽減するそれ自体の新たな重大な問題を起生させている。例えばアルカリ金属水酸化物を使用する洗浄溶液を試みると、アルミニウム容器の広範囲で不規則なエッチングが起こり、また容器洗浄ラインの後工程での不具合によりラインが停止した際にスプレーのみが稼働していると、エッチング過多によるアルミニウム合金成分が黒色スマットとして生成する問題が起こり、そのような容器は商業上許容できなくなってしまう。またアルカリ洗浄後のアルミニウム表面には水酸化物層が生長し、酸性洗浄後の水酸化物層と比較すると著しく厚く、その影響により後の化成性に問題を起し耐食性不良が発生し、且つアルカリ洗浄後にアルミニウム表面にMgが偏析し塗料密着不良が起こる等の問題がある。

ヒドロキシアリキルジホスホン酸から選ばれる少なくとも一種の化合物の0.5～10.0g/lと、グルコン酸アルカリ金属塩、ヘプトグルコン酸アルカリ金属塩、蔞酸アルカリ金属塩、酒石酸アルカリ金属塩またはソルビトールから選ばれる少なくとも一種のアルミニウムイオン封鎖剤の0.1～3.0g/lと界面活性剤の0.5～5.0g/lとからなり、且つpHが10.0～12.0のアルカリ水系洗浄液を50～70℃に加熱し、該洗浄をアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に接触させる(スプレー法または浸漬法で20～60秒処理)ことを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の洗浄方法であり、その洗浄方法はアルミニウム表面の均一エッチング性に優れ、またアルミニウムイオンの許容量が高いためエッチングの持続性、脱スマット性に優れ且つ水酸化物層成長の抑制、表面偏析Mgの除去性を有することによって、従来例の抱える様々の課題が解決できた。

本発明においては、アルミニウム用アルカリ洗

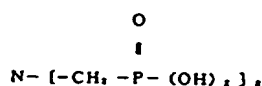
浄溶液の抱える問題を解決するために、洗浄溶液に対して次のような手段を講じた。即ち

- a. アルミニウム表面に対するエッチング力の点から水酸化物、炭酸塩及び無機リン酸塩のカリウムおよびナトリウムからなる強アルカリをベースにしたこと。
- b. アミノアルキルホスホン酸またはヒドロキシアルキルジホスホン酸を添加することによってアルミニウム合金における黒色スマットの生成を抑止したこと。
- c. アルミニウム表面の洗浄後の水酸化物層生成量を酸性洗浄溶液と同等に抑えるためにアミノアルキルホスホン酸またはヒドロキシアルキルジホスホン酸を添加したこと。
- d. アミノアルキルホスホン酸またはヒドロキシアルキルジホスホン酸を添加することによってアルカリ洗浄後のアルミニウム表面のMgの偏析を抑止したこと。
- g. アルミニウム金属イオン封鎖剤を添加することによってアルミニウム溶解時のエッチング

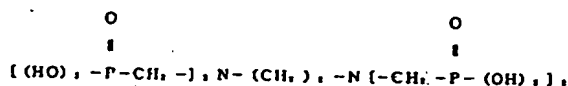
好ましくは2.0 g/l～7.0 g/lである。

0.5 g/l未満は黒色スマット生成の抑制等に効果が認められず、10.0 g/lを超える量を含有させても著しい効果は認められず、またコスト高になり余り好ましくはない。

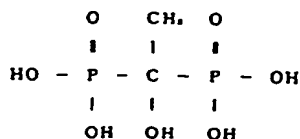
①アミノトリメチレンホスホン酸



②エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸



③1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸



界面活性剤はカチオン型界面活性剤、アニオン

性を持続させたこと。

アルカリビルダーのアルカリ金属塩としてはカリウムまたはナトリウムの、水酸化物、炭酸塩および無機リン酸塩からなり、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸三ナトリウムおよび水酸化カリウム等が挙げられ、これらを一種または二種以上を含有し、エッチング性に必要な量としては0.5～10.0 g/lであり、好ましくは1.0～5.0 g/lがよい。0.5 g/l未満ではエッチング不足によりアルミニウム表面が不均一になる。また10.0 g/l超でもエッチングおよび性能面からもそれ以上の効果は認められず、またアルミニウム表面がエッチング過剰により肌荒れを起こすため好ましくない。アミノアルキルホスホン酸としてはアミノトリメチレンホスホン酸①またはエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸②が、またヒドロキシアルキルジホスホン酸としては1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸③が挙げられる。その添加量としては0.5 g/l～10.0 g/lであり、

型界面活性剤または非イオン界面活性剤と特定するものではないが、例えばノニオン型では炭化水素誘導体、アビエチン酸誘導体、第一級エトキシ化アルコール、変性ポリエトキシ化アルコールが挙げられ、いずれにおいても一種または二種以上を含有する。添加量としては0.5～5.0 g/l、好ましくは0.5～2.5 g/lさせることができる。またアルミニウム金属イオン封鎖剤をも含有する場合は、アルミニウム金属イオン封鎖剤としてはグルコン酸アルカリ金属塩、ヘプトグルコン酸アルカリ金属塩、蔞酸アルカリ金属塩、酒石酸アルカリ金属塩、またはソルビトールが挙げられ、一種または二種以上の化合物を任意に選んでアルミニウム金属イオン封鎖剤として洗浄液に配合することができる。アルミニウム金属イオン封鎖剤の含有量は、0.1～3.0 g/lであって、0.1 g/l未満ではアルミニウムの洗浄時にその表面から溶出してくるアルミニウムイオンに満足してイオン結合しもってイオン封鎖する効力が弱くアルミニウムイオンの洗浄液への蓄積

によりエッチング力とスマット除去性が低下し易くなるので好ましくない。反対に3.0g/lより多く加えても、その効力が飽和して効果の向上が望めない。洗浄液のpHとしては10.0～12.0であり、10.0未満ではエッチング不足によりアルミニウム表面が不均一になり、また容器に付着しているスマットが十分に除去出来ない。pH12.0より高くするとエッチング過多による微量な黒色スマットの生成により化成後の耐食性（黒変性）が低下する。

以下に幾つかの実施例と比較例と共に挙げ、本発明の効果をさらに具体的に説明する。

【実施例】

実施例1～7:

(1) 洗浄液組成:

各実施例の洗浄液組成を表-1に示す。

但し、界面活性剤は以下を使用した。

界面活性剤①: ノニルフェノールEO
11モル付加物（炭化水素誘導体）

(10秒、スプレー) (10秒、スプレー)

③脱イオン水水洗 ③化成処理

(10秒、スプレー) 薬剤: アロジン404

④乾燥 日本バーカライ

(180℃、熱風) ジング株式会社

製

濃度: 2%

温度: 32℃

pH: 3.0

時間: 30秒

方法: スプレー

④水洗

(10秒、スプレー)

⑤脱イオン水水洗

(10秒、スプレー)

⑥乾燥

(180℃、スプレー)

(4) 確性試験方法及び評価

脱スマット性-工程[1]の④乾燥後の容器
内側側面から同一セロテープ

界面活性剤②: 高級アルコールEO 5モル、PO 10モル付加物
(炭化水素誘導体)

界面活性剤③: ノニルフェノールEO
18モル付加物（炭化水素誘導体）

界面活性剤④: 高級アルコールEO 5モル、PO 15モル付加物
(炭化水素誘導体)

(2) 試験材:

A3004合金アルミニウム板をD1加工した未洗浄容器。(66mmφ×124mmh)

(3) 試験条件:

各実施例における液温及び処理方法と時間について表-2に示す。但し、各洗浄工程については各実施例とも以下の[1]または[2]の工程に従った。

工程[1]	工程[2]
①洗浄	①洗浄
②水洗	②水洗

により3箇所テープ剥離し、テープに残存しているスマットを目視により5点満点で評価。

残存スマットなし(優) 5点
→ 1点(劣) 残存スマットあり

水濡れ性 - 工程[1]の②水洗終了、容器を30秒間放置し、その時の水濡れ面積を%で評価。

黒色スマット-工程[1]の①洗浄を10分間行い、工程[1]の④乾燥後、容器の黒色スマット生成の付着度を目視により評価。

黒色スマットなし(優)
10点→1点(劣) 黒色スマット全面に生成

黒変性 - 工程[2]の⑥乾燥後、容器底部を沸騰水道水中に30分間浸漬し、その時の黒色度を

目視により評価。

黒変なし(優) 10点←

1点(劣) 黒変色調濃い

塗料密着性 - 工程[2]の⑥乾燥後、エポキシ-尿素系を塗布し、215℃、3分間焼付け(膜厚5μ)、その後に容器内面にクロスカット及び五等目を入れ、下記試験液の沸騰液中に60分間浸漬、水洗後自然乾燥の後にテープ剥離を行い、剥離度合を目視により評価。

剥離なし(優) 10点←

1点(劣) 試験部全面剥離

<試験液>

塩化ナトリウム 5g
クエン酸 5g / リットル 脱イオン水

【比較例】

比較例1~4:

実施例と同様に洗浄液組成を表-1に、液温

及び処理方法と時間について表-2に示す。

試験材は実施例と同様である。処理工程は実施例の場合と同様であり確性試験方法及び評価も同様である。

比較例5:

比較例5に適用した洗浄液組成は表-1、試験材は実施例と同様であるが、酸洗浄が行なわれている点で実施例とは異なる。

但し洗浄工程は以下の通りであり、評価は下記のごとく④または⑤の工程直後に行った。

工程[3]

評価

①洗浄(60℃、スプレー、50秒)

②水洗(10秒、スプレー)

③酸洗(40℃、スプレー、30秒)

④水洗(10秒、スプレー) → 水洗後に水濡れ性
乾燥後に黒色
スマット生成

脱スマット性

⑤化成処理(実施例条件同様)

⑥水洗(10秒、スプレー)

⑦脱イオン水水洗

(10秒、スプレー)

⑧乾燥(180℃、熱風) → 黒変性、密着性

表-1. アルミニウムまたはアルミニウム合金の洗浄液組成

No.	アルカリ金属塩	有機ホスホン酸	アルミニウム金属封鎖剤	界面活性剤 (アルカリ洗浄液)	液 pH
実施例	1 NaOH 1.7g/l	エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸 2.0g/l	ヘプトグルコン酸ナトリウム 1.0g/l	①: 1.0g/l ②: 1.0g/l	11.0
	2 NaOH 1.7g/l	1-ヒドロキシエチルデニ-1,1-ジホスホン酸 2.0g/l	グルコン酸ナトリウム 2.0g/l	③: 1.0g/l ④: 1.0g/l	11.5
	3 Na ₂ PO ₄ 5.0g/l	エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸 1.3g/l	グルコン酸ナトリウム 1.0g/l	①: 1.5g/l ②: 0.5g/l	10.5
	4 KOH 5.0g/l	エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸 7.6g/l	ヘプトグルコン酸ナトリウム 2.0g/l	③: 0.3g/l ④: 0.5g/l	10.0
	5 Na ₂ CO ₃ 10g/l	アミノトリメチレンホスホン酸 2.0g/l	ヘプトグルコン酸ナトリウム 3.0g/l	①: 2.0g/l ②: 2.5g/l	10.5
	6 NaOH 5.0g/l	エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸 7.6g/l	ヘプトグルコン酸ナトリウム 0.3g/l	③: 0.5g/l ④: 1.5g/l	11.0
	7 NaOH 0.7g/l	1-ヒドロキシエチルデニ-1,1-ジホスホン酸 0.7g/l	酒石酸ナトリウム 1.0g/l	①: 2.0g/l	10.5
比較例	1 NaOH 1.7g/l	-	-	①: 2.0g/l	12.0
	2 NaOH 5.0g/l	エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸 0.05g/l	-	①: 1.0g/l ②: 1.0g/l	12.4
	3 Na ₂ PO ₄ 3.0g/l	-	ヘプトグルコン酸ナトリウム 1.0g/l	③: 1.0g/l ④: 1.0g/l	11.3
	4 KOH 0.05g/l	1-ヒドロキシエチルデニ-1,1-ジホスホン酸 2.0g/l	酒石酸ナトリウム 1.0g/l	③: 1.5g/l ④: 0.5g/l	2.4
	5 NaOH ヘプトグルコン酸ナトリウム	1.7g/l 1.0g/l	硝酸5%	①: 1.0g/l ②: 1.0g/l	-

表-2. 洗浄条件と効果

	No.	処 理 条 件			効 果				
		液温度 (℃)	方法	時 間 (秒) ※	脱スマット性	水濡れ性	黒色スマット 生成	黒変性	塗料密着性
実施例	1	60℃	スプレー	50	5	100	10	10	10
	2	60	スプレー	50	5	100	10	9	10
	3	60	スプレー	50	5	100	10	10	10
	4	60	スプレー	30	5	100	10	10	10
	5	60	スプレー	20	5	100	10	9	10
	6	50	スプレー	50	5	100	10	10	10
	7	70	浸漬	60	5	100	10	9	9
比較例	1	60	スプレー	50	5	100	1	1	3
	2	70	スプレー	50	5	100	5	5	6
	3	60	スプレー	50	5	100	1	1	5
	4	60	スプレー	50	2	100	8	7	4
	5				5	100	10	10	10

(注) ※黒色スマット生成の評価の場合は実施例、比較例ともに全て10分間で行った。

〔発明の効果〕

本発明のアルミニウムまたはアルミニウム合金の洗浄方法によって酸洗浄を行うことなく、脱スマット性、水濡れ性、黒色スマット生成、黒変性および塗料密着性の全てにおいてすぐれた表面状態をもたらすことができる。

代理人 浅 村 皓